

PAT-NO: JP02005008432A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 2005008432 A
TITLE: METHOD OF MANUFACTURING ALUMINUM NITRIDE PARTICLE
PUBN-DATE: January 13, 2005

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
IWATA, MIKIMASA	N/A
ADACHI, KAZUO	N/A
FURUKAWA, SHIZUE	N/A
AMAKAWA, MASASHI	N/A

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
CENTRAL RES INST OF ELECTRIC POWER IND	N/A

APPL-NO: JP2003170928
APPL-DATE: June 16, 2003

INT-CL (IPC): C01B021/072

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To manufacture aluminum nitride superfine particle with high purity.

SOLUTION: The superhigh purity aluminum nitride superfine particle is manufactured by blowing gaseous ammonia to a gaseous mixture comprising nitrogen and aluminum vapor being at a temperature ranging from a temperature at which aluminum nitride starts to be formed to a temperature at which the formation of the aluminum nitride is completely finished so as to lower the temperature at which the formation of the aluminum nitride is completely finished while keeping the temperature higher than the condensation temperature of aluminum and passing the resultant produced particle through ethanol.

COPYRIGHT: (C) 2005, JPO&NCIPI

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-8432

(P2005-8432A)

(43) 公開日 平成17年1月13日(2005.1.13)

(51) Int. Cl.⁷

C O 1 B 21/072

F 1

C O 1 B 21/072

F

テーマコード (参考)

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願2003-170928 (P2003-170928)
 (22) 出願日 平成15年6月16日 (2003. 6. 16)

特許法第30条第1項適用申請有り 2003年6月2日～3日 社団法人電気学会主催の「放電 開閉保護 新エネルギー・環境合同研究会」において文書をもって発表

(71) 出願人 000173809
 財団法人電力中央研究所
 東京都千代田区大手町1丁目6番1号
 (74) 代理人 100087468
 弁理士 村瀬 一英
 (74) 代理人 100120879
 弁理士 井口 恵一
 (72) 発明者 岩田 幹正
 神奈川県横浜市長坂2-6-1 財団法人電力中央研究所 横須賀研究所内
 (72) 発明者 足立 和郎
 神奈川県横浜市長坂2-6-1 財団法人電力中央研究所 横須賀研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】窒化アルミニウム粒子の製造方法

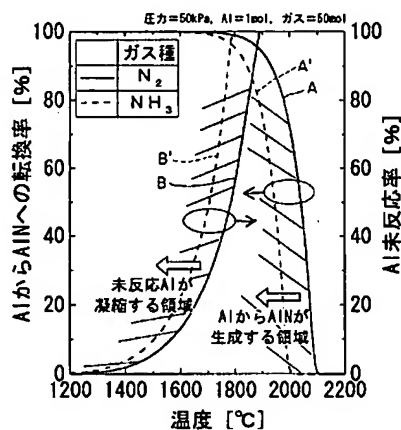
(57) 【要約】

【課題】窒化アルミニウム超微粒子を高純度に製造する。

【解決手段】窒化アルミニウムが生成し始める温度と当該生成が完了する温度との間の温度域にある窒素とアルミニウム蒸気とから成る混合ガスに、アルミニウムの凝縮温度よりも高い状態のままで窒化アルミニウムの生成が完了する温度まで下がるように、アンモニアガスを吹き込み、これより得られた生成粒子をエタノールに通過させて、超高純度の窒化アルミニウム超微粒子を製造する。

【選択図】

図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

窒素とアルミニウム蒸気とから成る混合ガスに対して、アンモニアガスを吹き込むことを特徴とする窒化アルミニウム粒子の製造方法。

【請求項 2】

上記混合ガス中の窒素とアルミニウムとが反応して窒化アルミニウムが生成し始める温度と当該生成が完了する温度との間の温度域にある上記混合ガスに、上記アンモニアガスを吹き込むことを特徴とする請求項 1 記載の窒化アルミニウム粒子の製造方法。

【請求項 3】

上記混合ガスの温度が、上記混合ガス中の未反応アルミニウムの凝縮温度よりも高い状態のまま、窒化アルミニウムの生成が完了する温度まで下がるように、上記アンモニアガスを吹き込むようにしたことを特徴とする請求項 2 記載の窒化アルミニウム粒子の製造方法。

【請求項 4】

窒化アルミニウム粒子と金属アルミニウム粒子が混在した粒子をエタノールに通過させることを特徴とする窒化アルミニウム粒子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、窒化アルミニウム粒子の製造方法に関する。さらに詳述すると、本発明は、窒化アルミニウムの超微粒子を高純度に製造するための方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

窒化アルミニウム（AlNとも表記する。）は、高熱伝導性や高電気絶縁性などの特長を有し、電子機器内の高放熱性制御基板の材料やエネルギー変換機器内の電気絶縁材料などに利用される。特に窒化アルミニウムの超微粒子（一般にはおよそ粒径100nm以下の粒子を指す。）は、表面積が大きいため活性が高く、AlN焼結体の製造時の焼結温度を低減できるため焼結装置の簡易化や焼結性の向上が期待でき、また、AlN超微粒子をエポキシ樹脂などの有機材料に充填する（いわゆる「ナノコンポジット化」する）場合に集中応力の緩和効果などによる機械強度や熱特性の向上が期待できる等、有用性が高い。

【0003】

従来、アークプラズマ反応装置を用いて金属アルミニウム粉末から窒化アルミニウム超微粒子を製造する方法が提案されている（非特許文献1）。この従来技術では、プラズマガスにアルゴン（Ar）をベースとして水素（H₂）および窒素（N₂）を混合したガス（Ar：200L（リットル）/min（分）程度、H₂：5L/min程度、N₂：5L/min程度）を用いて、移行形アークプラズマを発生させ、当該プラズマを加熱源として金属アルミニウム粉末（0.9～1.6g/min）を加熱蒸発させ、プラズマ下流部のアルミニウム蒸気とプラズマガスとの混合ガスに、急冷ガスとして水素（H₂）をベースとしてアンモニア（NH₃）を混合したガス（H₂：80～100L/min程度、NH₃：0～20L/min程度、H₂とNH₃の合計は100L/min）を吹き付けて、AlN超微粒子を得るようにしている。

【0004】

また、特許文献1には、原料としてアルゴン、窒素、水素およびアンモニアの混合ガス並びにアルミニウム粉末を用いる高周波誘導熱プラズマ法による窒化アルミニウムの合成法が開示されている。この特許文献1の実施例には、プラズマガスとしてアルゴン（40L/min）および窒素（10L/min）の混合ガスを、粒径制御ガスとして水素（5L/min以下）を、反応ガスとしてアンモニア（20L/min以下）および水素（20L/min以下）の混合ガスを、それぞれ使用し、プラズマにアルミニウム粉（100g/min）を導入し、上記反応ガス中のアンモニア/水素の流量比が0.1～70の範囲で100%の窒化率が得られる旨が記載されている。

【0005】

また、特許文献2, 3には、窒化アルミニウムとアルミニウムの混合粉を窒素あるいは窒素と不活性ガスの混合ガス中において熱処理して、アルミニウムの表面を窒化させて、窒化アルミニウムの純度を高める方法が開示されている。

【0006】

【非特許文献1】

菊川、牧野：「二次陽極をもつアークプラズマ反応装置による材料合成（第2報）—Al金属粉末からのAlN超微粒子の合成—」、公害資源研究所彙報、Vol. 20、No. 1、19（1990）

【特許文献1】

10

特公平6-49566号

【特許文献2】

特開昭62-282635号

【特許文献3】

特開平2-102110号

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、非特許文献1ではAlN純度が定量化されていないが、同文献中のTable 1で示されたXRD結果から判断すると、窒化アルミニウムの純度は高い場合でも70質量%程度と思われる。これは非特許文献1の製造法では、プラズマガスや反応・急冷ガスの種類または反応・急冷ガスを吹き込む温度条件が適切でないため、AlNの生成反応が充分に行なわれないまま未反応のアルミニウムが凝縮して製造粒子中に相当量のアルミニウムが混入してしまい、結果、窒化アルミニウムの純度が実産業での利用（例えば高放熱性制御基板の材料や電気絶縁材料など）に必要な純度（製造粒子中の窒化アルミニウム粒子量が96質量%程度）を大きく下回ってしまっていると思われる。

20

【0008】

また、特許文献1には反応・急冷ガスを吹き込む温度条件が示されていない。複数種のガスが混在したプラズマの中では複雑な反応が起き、窒化アルミニウムの生成の開始温度や完了温度およびアルミニウムの凝縮温度は、設定条件（ガス種、Alとガスのモル比、圧力）によって変化する。従って、製造装置を大容量化して上記設定条件が変化した場合、AlNの生成反応が充分に行なわれないまま未反応のアルミニウムが凝縮して製造粒子中に相当量のアルミニウムが混入してしまうことが予想され、高純度の窒化アルミニウム粒子を得ることは困難と思われる。

30

【0009】

さらに、特許文献1で使用している高周波誘導熱プラズマは、電源を含めた装置の大容量化が困難であり、また、プラズマ中に原材料が注入された場合にプラズマが不安定になり易く連続運転が困難である、という問題点がある。

【0010】

また、非特許文献1や特許文献1でのプラズマガスのベースとして使用されているアルゴンガスは高価であり、運転コストが高くなる問題がある。さらに、非特許文献1や特許文献1での急冷ガスには水素が用いられているが、含有水素濃度が4体積%以上のガスは爆発・可燃性ガスとして取り扱う必要がある。このため、プラズマ炉自身およびその周辺機器を防爆仕様にするとともに水素検知器を多数箇所に設置する必要があり、設備コストが高くなる問題がある。

40

【0011】

また、特許文献2, 3のいずれの技術もアルミニウム粉の表面だけを窒化させる方法であるため、アルミニウム粉の内部までは窒化できず、金属アルミニウムが残存してしまい、やはり窒化アルミニウムの純度は実産業での利用に必要な純度を満足しない。さらに、以上のように高純度窒化アルミニウム超微粒子の生産性が低いため、その製造コストが極めて高くなっている問題もある。

50

【0012】

そこで本発明は、窒化アルミニウム超微粒子を高純度に製造できる方法を提供することを目的とする。

【0013】

【課題を解決するための手段】

かかる目的を達成するため、本願発明者等が種々実験並びに鋭意検討した結果、窒化アルミニウム製造に使用するガスの種類やガスを吹き込む温度条件の選択によって、従来法よりも高純度の窒化アルミニウム超微粒子を製造できることを知見するに至った。請求項1記載の窒化アルミニウム粒子の製造方法は、かかる知見に基づくものであり、窒素とアルミニウム蒸気とから成る混合ガスに対して、アンモニアガスを吹き込むようにしている。 10

【0014】

したがって、窒素とアルミニウム蒸気とから成る混合ガスを用いることにより、より高温の状態から窒化アルミニウムの生成反応が開始するので、アルミニウムから窒化アルミニウムへの転換率を高めることができる。そして、窒化アルミニウムの生成反応を促進する反応ガス（窒素源）として、および窒化アルミニウムの超微粒子を得るための急冷ガスとして、アンモニアを用いることにより、アルミニウムの凝縮温度を低下させることができる。これにより、未反応アルミニウムの凝縮を防止でき、金属アルミニウムの混入を防止できる。換言すれば、窒素とアルミニウム蒸気とから成る混合ガスを用い、尚且つこの混合ガスに対して吹き込む反応・急冷ガスにアンモニアを用いることで、「アルミニウムから窒化アルミニウムを生成するために必要な温度領域」を拡大することができる。これにより、高純度（例えば製造粒子中の窒化アルミニウム粒子量が90質量%以上）の窒化アルミニウム超微粒子を得ることができる。 20

【0015】

また、請求項2記載の発明は、請求項1記載の窒化アルミニウム粒子の製造方法において、上記混合ガス中の窒素とアルミニウムとが反応して窒化アルミニウムが生成し始める温度と当該生成が完了する温度との間の温度域にある上記混合ガスに、上記アンモニアガスを吹き込むようにしている。

【0016】

窒化アルミニウムの生成開始温度と生成完了温度との間の温度域は、窒化アルミニウムの生成反応が活発に進行する温度領域であり、この温度領域に窒素源であるアンモニアを吹き込むことによりアンモニアが容易に分解して窒素原子（N）を生成し、アルミニウムから窒化アルミニウムへの転換率を高くでき、この結果、高純度の窒化アルミニウム超微粒子を得ることができる。ここで、窒化アルミニウムの生成開始温度と生成完了温度は、例えば窒素ガスの雰囲気中にアルミニウムが混在した場の化学平衡計算により算出することが可能であり、反応場の圧力が50kPa、アルミニウムと窒素ガスのモル比が1:50である場合は、AlN生成開始温度は2100℃程度であり、AlN生成完了温度は1700℃程度である。尚、圧力10～100kPa、アルミニウム1molに対する窒素ガスのモル数10～100molの場合、AlN生成開始温度の上限値は2200℃程度、AlN生成完了温度の下限値は1500℃程度である。 30

【0017】

また、請求項3記載の発明は、請求項2記載の窒化アルミニウム粒子の製造方法において、上記混合ガスの温度が、上記混合ガス中の未反応アルミニウムの凝縮温度よりも高い状態のまま窒化アルミニウムの生成が完了する温度まで下がるように、上記アンモニアガスを吹き込むようにしている。 40

【0018】

アルミニウムから窒化アルミニウムへの転換率を100%とするためには、AlN生成開始温度からAlN生成完了温度まで温度を下げていく必要がある。一方、AlN生成反応が充分に進んでいない状態で急な冷却が行なわれ、未反応のアルミニウム蒸気が残った状態でアルミニウムの凝縮温度以下となってしまうと、金属アルミニウムの固体が生じ、生成粒子にAl粉が混ざりAlNの純度が低下してしまう。このアルミニウムの凝縮温度は 50

、未反応アルミニウムの割合（A I 未反応率）によって大きく変わる。そこで、A I N 生成開始温度と A I N 生成完了温度の間の温度域にある窒素とアルミニウム蒸気の混合ガスに反応・急冷ガスであるアンモニアガスを吹き込み、アルミニウムと窒素を反応させつつ、混合ガスの温度が、この時の A I 未反応率に対応するアルミニウムの凝縮温度以下とならないようにしながら、A I N 生成完了温度まで温度を下げていく。これは、例えばアンモニアガスを吹き込む位置、吹き込むアンモニアガスの流量や温度等を調整することにより実現できる。これにより、未反応アルミニウム蒸気の凝縮を防止でき、製造粒子に金属アルミニウムが混入してしまうことを防止できる。尚、A I N 超微粒子を得るために、アルミニウムから窒化アルミニウムへの転換率がほぼ 100% となった直後に急速に冷却するようにして、A I N 粒子の粒成長を防止することが好ましい。

10

【0019】

また、請求項 4 記載の窒化アルミニウム粒子の製造方法は、窒化アルミニウム粒子と金属アルミニウム粒子が混在した粒子をエタノールに通過させるようにしている。したがって、窒化アルミニウム（A I N）とエタノールとの間では化学反応は起きないが、金属アルミニウム（A I）とエタノールとの間では化学反応が起こり、その結果、エトキシドが生成される。即ち、金属アルミニウムだけがエタノールに捕捉され、エタノールを通過した粒子は窒化アルミニウム粒子のみとなる。これにより、製造粒子中の金属アルミニウム粉が除去され、更に高純度（例えば製造粒子中の窒化アルミニウム粒子量が 99 質量% 以上）の窒化アルミニウム超微粒子を製造できる。

【0020】

20

【発明の実施の形態】

以下、本発明の構成を図面に示す実施形態に基づいて詳細に説明する。

【0021】

図 1 から図 3 に本発明の窒化アルミニウム粒子の製造方法の実施の一形態を示す。この窒化アルミニウム粒子の製造方法は、窒素とアルミニウム蒸気とから成る混合ガスに対して、アンモニアガスを吹き込むようにしている。

【0022】

「アルミニウム（A I とも表記する。）から窒化アルミニウム（A I N）を生成するために必要な温度領域」は、窒化アルミニウムが生成される温度領域であることと、未反応アルミニウムの凝縮温度以上であること、が必要である。そこで、本願発明者等は、窒素ガス（N₂ とも表記する。）またはアンモニアガス（NH₃ とも表記する。）の雰囲気中にアルミニウムが混在した場合の化学平衡計算を行い、窒化アルミニウムの生成温度と未反応アルミニウム（金属アルミニウム）の凝縮温度とを算出した。図 1 に上記化学平衡計算により算出した結果の一例を示す。尚、圧力は 50 kPa、A I と雰囲気ガス（N₂ または NH₃）のモル比は 1 : 50 とした。

30

【0023】

図 1 中の左上りの曲線 A、A' が、窒化アルミニウムの生成温度を表し、左側縦軸（A I から A I N への転換率 [%]）に対応している。また、同図中の右上りの曲線 B、B' が、未反応アルミニウムの凝縮温度を表し、右側縦軸（A I 未反応率 [%]）に対応している。また、同図中の実線の曲線 A、B は雰囲気ガスが N₂ の場合を示し、破線の曲線 A'、B' は雰囲気ガスが NH₃ の場合を示している。

40

【0024】

図 1 中の曲線 A、A' は、温度とその温度に基づいた化学平衡計算により求まる A I N 転換率との関係を示している。図 1 の結果から、ガス種を窒素（N₂）とする方が、ガス種をアンモニア（NH₃）とする場合よりも、A I N 生成開始温度（左上りの曲線 A、A' において A I から A I N への転換率が 0% から上昇し始める温度）が高くなる、即ちより高温の状態から A I N 生成反応が生じることが分かる。また、図 1 の結果から、ガス種をアンモニア（NH₃）とする方が、ガス種を窒素（N₂）とする場合よりも、未反応アルミニウムの凝縮温度が低くなることが分かる。ガス種が NH₃ の場合に、A I N 生成開始温度および未反応アルミニウムの凝縮温度が低下した理由については、NH₃ の分解によ

50

って N_2 、 H_2 が生成し、 Al の分圧が相対的に低くなったためと考えられる。

【0025】

従って、窒素とアルミニウム蒸気とから成る混合ガスを用いることにより、より高温域から AlN 生成反応を起こすことができ、 Al から AlN への転換率を高めることができる。そして、 AlN 生成反応を促進する反応ガス（窒素源）として、および窒化アルミニウムの超微粒子を得るための急冷ガスとして、アンモニアを用いることにより、アルミニウムの凝縮温度が低下し、これにより未反応アルミニウムの凝縮を防止でき、金属アルミニウムの混入を防止できる。換言すれば、窒素とアルミニウム蒸気とから成る混合ガスを用い、尚且つこの混合ガスに対して吹き込む反応・急冷ガスにアンモニアを用いることで、「アルミニウムから窒化アルミニウムを生成するために必要な温度領域」を拡大することが

10

【0026】

ここで、窒化アルミニウム粒子の製造には、アークプラズマの利用が好ましい。アークプラズマは超高温（例えば $10000^{\circ}C$ 程度）で且つ高温領域を長くできる特長を持ち、窒化アルミニウム超微粒子を大量且つ連続的に製造することが可能となり、ひいては従来極めて高価であった窒化アルミニウム超微粒子のコストダウンも期待できるからである。また、高周波誘導熱プラズマ法とは異なり、電源を含めた装置の大容量化が容易であり、さらに、プラズマ中に原材料が注入された場合もプラズマは安定であり連続運転が容易である、という利点もある。例えば本実施形態では、プラズマガス（トーチガス、 Al 搬送ガスとも呼ぶ。）に窒素ガス（ N_2 ）を用いて、アークプラズマを発生させ、プラズマの上流もしくは上方側より金属アルミニウム（アルミニウム粉）を注入し、プラズマを加熱源として金属アルミニウムを加熱蒸発させ、窒素とアルミニウム蒸気とから成る混合ガスを発生させ、プラズマの下流もしくは下方側にてこの混合ガスに冷却・反応ガスとしてアンモニアガスを吹き付けて、窒化アルミニウムの超微粒子を製造するようにする。

20

【0027】

ここで、窒素とアルミニウム蒸気とから成る混合ガスに対して、アンモニアガスを吹き込むタイミングとしては、混合ガスの温度が、「窒素原子（ N とも表記する。）とアルミニウム（ Al ）が反応して窒化アルミニウムが生成し始める温度（ AlN 生成開始温度）と当該生成が完了する温度（ AlN 生成完了温度）との間の温度域」にあることが好ましい

30

【0028】

AlN の生成開始温度と生成完了温度との間の温度域は、窒化アルミニウムの生成反応が活発に進行する温度領域であり、この温度領域に窒素源であるアンモニアを吹き込むことにより、アルミニウムの凝縮温度が低下して未反応アルミニウムの凝縮が防止されるとともに、当該吹き込んだアンモニアが容易に分解して窒素原子（ N ）を生成し、 Al から AlN への転換率を更に高く（ほぼ 100% に）できる。尚、 AlN の生成開始温度と生成完了温度は、反応場の圧力や Al と雰囲気ガスのモル比によって変化するが、化学平衡計算によって理論値を算出することが可能である。例えば、圧力を $10 \sim 100 kPa$ 、アルミニウム $1 mol$ に対する雰囲気ガスのモル数を $10 \sim 100 mol$ と変えて計算ところ、 AlN 生成開始温度の上限値は $2200^{\circ}C$ 程度、 AlN 生成完了温度の下限値は $1500^{\circ}C$ 程度であった。

40

【0029】

ここで、 AlN への転換率を 100% とするためには、 AlN 生成開始温度から AlN 生成完了温度まで温度を下げていく必要があるが、 AlN 生成反応に必要な時間と冷却速度との関係から、 AlN 生成反応が充分に進んでいない状態で急な冷却が行なわれると、未反応の Al 蒸気が残った状態で Al の凝縮温度以下となってしまう場合がある。この場合

50

、金属 Al の固体（粉）が生じ、アンモニアガスを吹き込んでも固体の Al 粉は反応せず、生成粒子に Al 粉が混ざり AlN の純度が低下してしまう。このため AlN 純度を高めるためには、Al 蒸気と N が十分に反応するまではゆっくりと冷却して十分な AlN 生成反応時間（滞留時間）を確保し、未反応の Al 蒸気を残さないようにする必要がある。例えば図 1 の条件に該当する場合では、アンモニアガスを吹き込むことにより、1700℃～2100℃の温度域から徐々に温度を下げて、例えば1200～1600℃の温度領域を保持するようにする。これは、AlN 生成反応が順調に進み AlN 純度が例えば 90 質量%程度と高い状態であったとしても、1200～1600℃ではまだ未反応 Al が凝縮する温度領域であるので、慎重に反応を進める必要があるためである。一方、そのまま徐冷を続けると、AlN 粒子が衝突を頻繁に繰り返して大きく成長してしまい、超微粒子が得られない。このため AlN 超微粒子を得るためには、Al から AlN への転換率がほぼ 100%となった直後に急速に冷却する必要がある。

10

【0030】

図 1 に示すように、Al の凝縮温度は未反応の Al の割合によって大きく変わる。以上のことから、Al 蒸気から高純度の AlN を得るためには、AlN 生成開始温度（例えば 2100℃程度）と AlN 生成完了温度（例えば 1700℃程度）の間の温度域にある N_2 ・Al 蒸気混合ガスに反応・急冷ガスである NH_3 を吹き込み、Al と N を反応させつつ、混合ガスの温度が、この時の Al 未反応率に対応する Al の凝縮温度以下とならないようにしながら、AlN 生成完了温度まで温度を下げていくことが重要である。このため例えば本実施形態では、窒素とアルミニウム蒸気の混合ガスの温度が、この混合ガスに含まれる未反応アルミニウムの凝縮温度よりも高い状態のまま窒化アルミニウムの生成が完了する温度まで下がるように、アンモニアガスを吹き込むようにしている。これは、例えばアンモニアガスを吹き込む位置、吹き込むアンモニアガスの流量や温度等を調整することにより実現できる。尚、AlN 超微粒子を得るために、アルミニウムから窒化アルミニウムへの転換率がほぼ 100%となった直後に急速に冷却するようにして、AlN 粒子の粒成長を防止することが好ましい。

20

【0031】

図 2 に、アークプラズマを利用した窒化アルミニウム粒子の製造装置の一例を示す。この製造装置 1 は、内部に陰極 2 を備えるとともにプラズマガスが供給されるプラズマトーチ 3 と、陰極 2 との間で移行形直流アークプラズマ 4 を発生させる陽極 5 と、陰極 2 と陽極 5 との間で生ずるアークプラズマ 4 の下流に設けられるとともに反応・急冷ガスの吹き出し口 6 を備える回収筒 7 と、プラズマトーチ 3 および陽極 5 および回収筒 7 を支持するとともに閉塞された室を形成するチャンバ 9 と、回収筒 7 とガス流通管 8 で接続される真空ポンプ 10 を備えている。さらに、例えば本実施形態の製造装置 1 は、回収筒 7 と真空ポンプ 10 の間にエタノール入りタンク 11 およびフィルタ 12 を介在させるようにしている。

30

【0032】

陰極 2 は、例えばパイプ状の酸化ランタン入りタングステン製としている。また、陽極 5 は、例えば棒状のグラファイト製としている。また、プラズマトーチ 3 は例えば可動式として（図 2 中の矢印 C 参照）、陰極 2 と陽極 5 との間の距離を調整できるようにしている。原材料となる金属アルミニウム粉はプラズマガス（窒素）に搬送されてパイプ状陰極 2 の内部に導入される。図 2 中の符号 13 はプラズマガスの流れを表し、符号 14 は金属アルミニウム粉の流れを表している。これにより、陰極 2 と陽極 5 の間で発生するアークプラズマ 4 の軸方向に金属アルミニウム粉が注入される。アークプラズマ 4 の電流や長さ等は、プラズマ 4 中で Al 粉が全量蒸発するように設定する。超高温（例えば 10000℃程度）のプラズマ 4 中で Al 粉が全量蒸発することにより、プラズマ 4 の下流部（陽極 5 付近）では N_2 と Al 蒸気の混合ガスが生成される。当該陽極 5 付近はプラズマ 4 の終端部であるので、 N_2 ・Al 蒸気混合ガスの温度は 5000℃程度となっている。 N_2 ・Al 蒸気混合ガスは更に下流域に進むにつれて、その場の温度が 5000℃から 1000℃程度まで低下していく。回収筒 7 の先端部分の内周には反応・急冷ガス（アンモニア）の

40

50

円環状吹き出し口 6 が設けられている。図 2 中の符号 1 5 は反応・急冷ガスの流れを表している。回収筒 7 は例えば可動式として（図 2 中の矢印 D 参照）、回収筒 7 の先端部（反応・急冷ガス吹き出し口 6）と陽極 5 との間の距離を調整できるようにしている。回収筒 7 の位置を変えることによって、反応・急冷ガスの吹き込み箇所の温度や、A l N 生成反応時間（A l と N との反応時間）等を制御できる。回収筒 7 を陽極 5 に近づけるほど、反応・急冷ガスを吹き込む箇所の温度は高くなり、A l N 生成反応時間は短くなる。一方、回収筒 7 を陽極 5 から遠ざけるほど、反応・急冷ガスの吹き込み箇所の温度は低くなり、A l N 生成反応時間は長くなる。

【0033】

以上の構成によって、窒素とアルミニウム蒸気とから成る混合ガスに対して、アンモニアガスが吹き込まれて、高純度（例えば製造粒子中の窒化アルミニウム粒子量が 90 質量%以上）の窒化アルミニウム超微粒子が製造される。さらに、回収筒 7 を通過したガスはエタノール入りタンク 11 およびフィルタ 12 を経て、真空ポンプ 10 より排気される。図 2 中の符号 1 6 は排ガスの流れを表している。窒化アルミニウム（A l N）とエタノールとの間では化学反応は起きないが、金属アルミニウム（A l）とエタノールとの間では化学反応が起こり、その結果、エトキシドが生成される。即ち、金属アルミニウムだけがエタノールに捕捉され、エタノールを通過した粒子は窒化アルミニウム粒子のみとなる。これにより、製造粒子をエタノールに通過させることで、製造粒子中の金属アルミニウム粉が除去され、更に高純度（例えば製造粒子中の窒化アルミニウム粒子量が 99 質量%以上）の窒化アルミニウム超微粒子を製造できる。尚、図示は省略するが排ガス浄化装置として水入りタンクを更に設けても良い。水はアンモニアを非常に良く吸収するので、ここに排ガスをバブリングさせることにより排ガスからアンモニアを除去できる。尚、ガス中の不純物は製造粒子中の不純物となるおそれがあるので、窒素及びアンモニアガスの純度は高い方が望ましい。

【0034】

【実施例】.

<実施例 1>

図 2 に示す装置 1 を用いて、窒化アルミニウム超微粒子を実際に製造した。原材料となる金属アルミニウム粉は、福田金属箔粉工業製の粉（A l - A t - 350、平均粒径 20 μ m 前後、形状：紡錘状）を用いた。アーク電流は 140 A 一定、プラズマ長は 75 mm 一定とした。陽極 5 と回収筒 7 先端との間の距離は 75 mm 一定として、A l と N との反応時間を確保するようにした。反応・急冷ガスの吹き込み箇所の温度は 1300℃程度であった。プラズマガスは窒素（N₂、純度 99.9 体積%以上）とし、流量はパイプ状陰極 2 の内部で 10 L/min、パイプ状陰極 2 の周囲で 10 L/min とした。反応・急冷ガスは室温（20℃前後）のアンモニア（NH₃、純度 99.9 体積%以上）とし、流量は 20 L/min とした。A l 粉はパイプ状陰極 2 の内部に供給し、供給量は 0.5 g/min 一定とした。チャンバ 9 内の圧力は概ね 30～50 kPa であった。

【0035】

回収筒 7 の先端部分（図 2 の符号 1 7 参照）に付着した粉（粒子）を回収したところ、純度 90 質量%程度の窒化アルミニウム超微粒子（平均粒径 30 nm 程度）であることが確認された。さらに、エタノール入りタンク 11 を通過してフィルタ 12 に付着した粉（粒子）を回収したところ、純度 99 質量%以上の窒化アルミニウム超微粒子（平均粒径 30 nm 程度）であることが確認された。

【0036】

本実施例の反応・急冷ガスの吹き込み箇所の温度は 1300℃程度と低めであったが、A l N 純度は 90 質量%程度と比較的高純度であった。これは、回収筒 7 よりも上流位置である陽極 5 と回収筒 7 先端との間の高温空間（1500～5000℃程度）において A l と N との反応が進み、また、回収筒 7 先端の直上で一部 NH₃ が存在したために A l の凝縮温度が低下し、A l N 純度が高くなったものと考えられる。回収筒 7 の位置を陽極 5 に更に近づければ、反応・急冷ガスの吹き込み箇所の温度を、A l N 生成開始温度（210

0℃程度)とAlN生成完了温度(1700℃程度)の間の温度域に設定できるので、更に高純度のAlN超微粒子が得られる可能性がある。

【0037】

＜実施例2＞

図2に示す装置1を用い、プラズマガスまたは反応・急冷ガスを100%窒素ガス、100%アンモニアガス、窒素50体積%とアンモニア50体積%の混合ガスと変化させて窒化アルミニウム超微粒子を製造し、各場合で製造された粒子のAlN純度を調べた。尚、他の条件は実施例1と同様とした。結果を図3に示す。同図中の△印のプロットおよび符号Eで示す曲線がプラズマガスを表し、同図中の○印のプロットおよび符号Fで示す曲線が反応・急冷ガスを表す。図3から、プラズマガスは、アンモニアを含まず窒素のみである方がAlN純度が高くなることが確認できる。また、反応・急冷ガスは、窒素を含まずアンモニアのみである方がAlN純度が高くなることが確認できる。

10

【0038】

以上のように、本発明によれば、高熱伝導性や高電気絶縁性などの特長を持つ高機能材料である窒化アルミニウム超微粒子を極めて高純度に製造できる。窒化アルミニウム超微粒子は高放熱性制御基板の材料やエネルギー変換機器内の電気絶縁材料に利用でき、電子機器やエネルギー変換機器のコンパクト化および高効率化に大いに貢献できる。

【0039】

また、プラズマガスを窒素ガスのみとすることで、比較的高価なアルゴンガスをベースとした従来のプラズマガスを用いた場合よりも運転コストが安価になる。また、反応・急冷ガスをアンモニアガスのみとすることで、水素をベースとした従来の急冷ガスを用いた場合よりも設備コストを安価にできる。水素は分子量が小さいため漏洩しやすく、また、含有水素の濃度が4体積%以上のガスは爆発・可燃性ガスとして取り扱う必要があるので、水素をベースとした急冷ガスを採用する場合、プラズマ炉自身およびその周辺機器を防爆仕様にするとともに水素検知器を多数箇所に設置する必要があるが、アンモニアガスを用いる場合はそのような措置は必要はない。尚、NH₃の熱伝導率はH₂のそれと同等であり、NH₃だけでも急冷効果は充分にあると考えられる。

20

【0040】

なお、上述の実施形態は本発明の好適な実施の一例ではあるがこれに限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲において種々変形実施可能である。例えば、未反応Alが残存しないようにAlN生成反応時間を十分に確保し、且つAlからAlNへの転換率がほぼ100%となった直後に急速に冷却するための構成として、アンモニアガスの吹き込みを多段階で行なったり(例えば上段では反応ガス(窒素源)として比較的高温のアンモニアガスを吹き込み、下段では冷却ガスとして比較的低温のアンモニアガスを吹き込む)、Al蒸気含有ガスをほぼ一定温度に保持するための加熱装置をアークプラズマ4の下流側に別途設ける等しても良い。

30

【0041】

【発明の効果】

以上の説明から明らかなように、請求項1記載の窒化アルミニウム粒子の製造方法によれば、窒素とアルミニウム蒸気とから成る混合ガスに対して、アンモニアガスを吹き込むので、アルミニウムから窒化アルミニウムを生成するために必要な温度領域を拡大でき、高純度(例えば製造粒子中の窒化アルミニウム粒子量が90質量%以上)の窒化アルミニウム超微粒子を得ることができる。

40

【0042】

さらに、請求項2記載の窒化アルミニウム粒子の製造方法によれば、窒化アルミニウムの生成反応が活発に進行する温度領域にある混合ガスにアンモニアガスを吹き込むので、AlからAlNへの転換率を高くでき、この結果、高純度の窒化アルミニウム超微粒子を得ることができる。

【0043】

さらに、請求項3記載の窒化アルミニウム粒子の製造方法によれば、混合ガスの温度が、

50

未反応アルミニウムの凝縮温度よりも高い状態のままで窒化アルミニウムの生成が完了する温度まで下がるように、アンモニアガスを吹き込むので、未反応の Al 蒸気が凝縮して製造粒子に金属アルミニウムが混入してしまうことを防止できる。

【0044】

さらに、請求項 4 記載の窒化アルミニウム粒子の製造方法によれば、製造粒子をエタノールに通過させるので、製造粒子中の金属アルミニウム粉が除去され、更に高純度（例えば製造粒子中の窒化アルミニウム粒子量が 99 質量%以上）の窒化アルミニウム超微粒子を製造できる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 窒化アルミニウムの生成温度と未反応アルミニウムの凝縮温度の一例を示すグラフである。 10

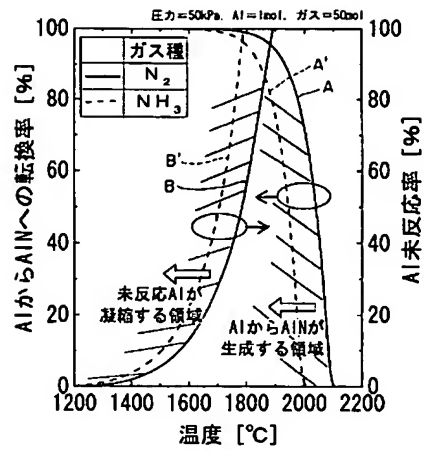
【図 2】 窒化アルミニウム粒子の製造装置の一例を示す概略構成図である。

【図 3】 プラズマガスおよび反応・冷却ガスの成分を変化させた場合の窒化アルミニウム純度の変化を示すグラフである。

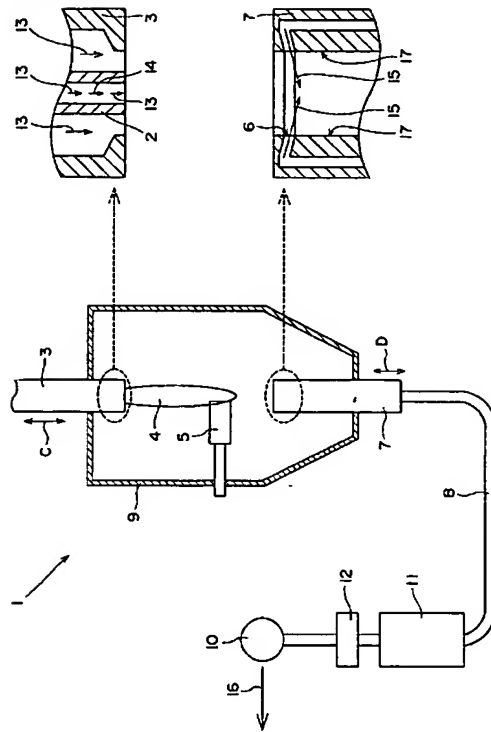
【符号の説明】

- 1 窒化アルミニウム粒子の製造装置
- 2 陰極
- 3 プラズマトーチ
- 4 アークプラズマ
- 5 陽極 20
- 6 反応・冷却ガスの吹き出し口
- 7 回収筒
- 8 ガス流通管
- 9 チャンバ
- 10 真空ポンプ
- 11 エタノール入りタンク
- 12 フィルタ
- 13 窒素ガスの流れ
- 14 金属アルミニウム粉の流れ
- 15 アンモニアガスの流れ 30
- 16 排ガスの流れ

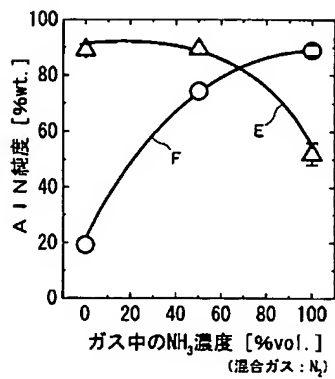
【図 1】



【図 2】



【図 3】



フロントページの続き

- (72)発明者 古川 静枝
神奈川県横須賀市長坂2-6-1 財団法人電力中央研究所 横須賀研究所内
- (72)発明者 天川 正士
神奈川県横須賀市長坂2-6-1 財団法人電力中央研究所 横須賀研究所内